

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-040654

(43)Date of publication of application : 13.02.2003

(51)Int.Cl.

C03C 27/12  
B60J 1/00  
C08L 29/14  
C08L 51/04

(21)Application number : 2001-229505

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 30.07.2001

(72)Inventor : NAGATA MASAO  
SUMIKURA MAMORU

## (54) RESIN COMPOSITION FOR LAMINATED GLASS

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To solve the problem that addition of a large amount of a metal salt causes moisture pick-up by an interlayer resulting in whitening and opacifying of peripheral part of a laminated glass though it enhances adhesion strength of glass, thus the usable amount of the metal salt is limited, while a resin composition for the laminated glass comprising a polyvinyl acetal resin, a plasticizer and the metal salt is normally used as the interlayer between glasses to provide adhesiveness and penetration resistance.

**SOLUTION:** The resin composition for the laminated glass has a multilayer- structure; comprising a polyvinyl actual resin modified with a polymer having a multilayered structure which comprises an acrylic rubber or diene rubber as an inner layer and a polymer obtained by polymerizing an acrylic ester- or methacrylic ester as an outer layer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

特開 2003-40654

(P 2003-40654 A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード (参考)		
C 0 3 C	27/12	C 0 3 C	27/12	F	4G061
B 6 0 J	1/00	B 6 0 J	1/00	H	4J002
C 0 8 L	29/14	C 0 8 L	29/14		
	51/04		51/04		

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-229505 (P2001-229505)

(22) 出願日 平成13年7月30日 (2001.7.30)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 永田 巨雄

兵庫県加古川市野口町長砂1080

(72) 発明者 角倉 護

兵庫県姫路市網干区浜田1004-33

Fターム (参考) 4G061 AA02 AA04 BA01 BA02 CB03

CB16 CB19 CD02 CD18 DA23

DA38 DA46

4J002 BE061 BN122 BN142 EH046 FD026

FD030 FD130 FD170 GJ00

(54) 【発明の名称】 合わせガラス用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 合わせガラス用樹脂組成物はガラス間の中間膜として用いられ接着性、耐貫通性を有し、通常ポリビニルアセタール樹脂、可塑剤及び金属塩からなる樹脂組成物が用いられているが、多量の金属塩の添加はガラスの接着強度を高めるが、同時に中間膜の吸湿を起こし合わせガラス周縁部分の白化・不透明化を招きその使用量に限度がある。

【解決手段】 ポリビニルアセタールにアクリル系ゴム又はジエン系ゴムを内層としアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル系単量体を重合して得られる外層を有する多層構造重合体を添加して用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリル酸アルキルエステル又は共役ジエン系ゴム 40～85 重量部を内層とし、メタクリル酸アルキルエステル又はアクリル酸アルキルエステルを重合してなる硬質層 60～15 重量部を外層とする多層構造重合体 8～45 重量%及びポリビニルアセタール 92～55 重量%からなる合わせガラス用樹脂組成物。

【請求項 2】 ポリビニルアセタールがポリビニルブチラールである請求項 1 記載の合わせガラス用樹脂組成物。

【請求項 3】 ポリビニルアセタールが可塑剤 10～45 重量%を含有する可塑化されたポリビニルアセタールである請求項 1 又は 2 記載の合わせガラス用樹脂組成物。

【請求項 4】 多層構造重合体の内層のゴム層が C4～C8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルの重合体又は C4～C8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル及び芳香族ビニルを重合して得られるゴムである請求項 1、2 又は 3 記載の合わせガラス用樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は合わせガラス用中間膜のための樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、合わせガラスは、自動車用、建築用等の窓ガラスとして広く使用されている。この合わせガラスは、少なくとも一対のガラス間に、可塑剤により可塑化されたポリビニルブチラール樹脂のような可塑化ポリビニルアセタール樹脂を製膜してなる合わせガラス用中間膜を介在させ、一体化させて製せられたものが代表的である。このような合わせガラスは、透明性、耐候性および接着性がよく、さらに耐貫通性に優れている必要がある。即ち、これに衝撃が加えられるとガラスは破損するものの、ガラス間に介在させた中間膜は容易には破損せず、又、ガラスは破損後においても中間膜に貼着したままであるため、その破片が飛散することは少なく、従って、例えば自動車や建築物の内部にある人体がガラスの破片により傷害を受けることを防止する機能を有する。接着性、耐貫通性を確保するために、通常、ポリビニルアセタール樹脂、可塑剤および金属塩からなる樹脂組成物を用いた合わせガラス用樹脂組成物が用いられている。しかしながら、金属塩を添加した場合、組成物の吸湿率が上昇し、合わせガラスの周辺部の樹脂は大気と接触しているために白化現象が観察され大きな問題となっている。そこで、可塑剤、金属塩の添加以外に強度改善できる方法が見つかれば障害となる上記現象の原因たる成分量の低減が図られ実用面で有利な配合にし得るのである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点を解決するため、ポリビニルアセタールの強度改質の為に、可塑剤、金属成分以外の強度改良剤を開発すること、樹脂組成物のガラスに対する良好な接着性を保ちつつ、樹脂組成物に耐衝撃強度と破断時の伸びを付与することで耐貫通性を改善した合わせガラス用樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明による合わせガラス用樹脂組成物は可塑化ポリアセタールに多層構造重合体を配合し前記合わせガラス中間膜の欠点を改良するものである。

【0005】 即ち本発明は、アクリル酸アルキルエステル又は共役ジエン系ゴム 40～85 重量部を内層とし、メタクリル酸アルキルエステル又はアクリル酸アルキルエステルを重合してなる硬質層 60～15 重量部を外層とする多層構造重合体 8～45 重量%及びポリビニルアセタール 92～55 重量%からなる合わせガラス用樹脂組成物（請求項 1）、ポリビニルアセタールがポリビニルブチラールである請求項 1 記載の合わせガラス用樹脂組成物（請求項 2）、ポリビニルアセタールが可塑剤 10～45 重量%を含有する可塑化されたポリビニルアセタールである請求項 1 又は 2 記載の合わせガラス用樹脂組成物（請求項 3）及び多層構造重合体の内層のゴム層が C4～C8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルの重合体又は C4～C8 のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル及び芳香族ビニルを重合して得られるゴムである請求項 1、2 又は 3 記載の合わせガラス用樹脂組成物（請求項 4）に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明における合わせガラス用樹脂組成物において用いられる、ポリビニルアセタール樹脂としては、一般に合わせガラス用中間膜の主成分として用いられるポリビニルアセタール樹脂が使用でき、より具体的には、ブチラール化度が 60～70 モル%のポリビニルブチラール樹脂（以下、PVB という）が好適に使用される。ブチラール化度が 60 モル%未満では、後述する可塑剤との相溶性が低下することがあり、ブチラール化度が 70 モル%を超えると、PVB の製造プロセスが長時間を要することがある。このブチラール化度は、例えば、JIS K6728 「ポリビニルブチラール試験方法」に準拠して測定することができる。

【0007】 PVB としては積水化学のエレックス、電気化学のデンカブチラール、モンサント社の Butvar、ヘキスト社の Mowital、ワッカーヘミー社の Piloform 等がある。

【0008】 また、上記 PVB の平均重合度は、好ましくは 300～3000 であり、特に 1000～2000 であるものが好ましい。平均重合度が 300 未満では、得られる合わせガラスの耐貫通性等が低下することがあ

り、平均重合度が3000を超えると、中間膜の製造が困難となることがある。この平均重合度は、例えば、JIS K 6728「ポリビニルブチラール試験方法」に準拠して測定することができる。

【0009】本発明における合わせガラス用樹脂組成物において、ポリビニルアセタールは必要により可塑剤を配合して使用されるが、その際配合される可塑剤としては、特に限定されず、一般に中間膜に用いられるもの、例えば、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート(3GO)、トリエチレングリコールジ2-エチルブチレート(3GH)、ジヘキシルアジベート(DHA)、テトラエチレングリコールジヘプタノエート(4G7)、テトラエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート(4GO)等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0010】上記可塑化ポリビニルアセタール樹脂膜に用いられる可塑剤の添加量は、ポリビニルアセタール樹脂と可塑剤の合計量を100重量部とした際に10~45重量部であるのが好ましい。

【0011】本発明に使用しうる多層構造重合体とは、アクリル酸アルキルエステル系ゴム、又は共役ジエン系ゴムを内層とする。該内層はアクリル酸エステル系単量体、又は共役ジエン系単量体だけでなく、これとグラフト化剤、及び/又は架橋剤更に、その他共重合可能なビニルモノマー等を共重合して得ることができ、そのものの単独のT<sub>g</sub>が-5℃以下の軟質ゴム状物40~85重量部の存在下に、メタクリル酸アルキルエステル又はアクリル酸アルキルエステルを重合して得られる重合体で、そのものの単独のT<sub>g</sub>が25℃以上の硬質層60~15重量部を外層とする多層構造重合体である。内層のゴムはアクリル酸エステル系ゴムとジエン系ゴムを併用してもよい。また外層内層はそれぞれ複数の層に分けても支障はない。また外層はメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステルとこれらと共重合可能な単量体を用いてもよい。

【0012】中でも、耐候性が向上するため、より好ましくは多層構造重合体がC4~C8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、必要により芳香族ビニルモノマーよりなる軟質アクリル系ゴム状物を内層に有する多層構造重合体が良好である。尚、当然のことであるが、中間膜の透明性を損なうことなく耐衝撃強度を向上させる為には、多層構造体の屈折率を(可塑化)ポリビニルアセタールの屈折率に出来る限りに合致させておく事が必要である。その際、多層構造重合体全体としての屈折率が可塑化ポリビニルアセタールの屈折率に近づける事は当然であるが、より好ましくは内層の軟質ゴム層単独の屈折率、外層の硬質層単独の屈折率を各々(可塑化)ポリビニルアセタールの屈折率に近づけておき、多層構造重合体の内部の屈折率の変動を抑えておく事がより好ましい。

【0013】また、多層構造重合体の粒子径に付いては、一般的に多層構造重合体の粒子径が大きくなれば、それを使用する樹脂組成物の透明性は低下する。従って、透明性と強度改良度のバランスから使用される多層構造重合体の平均粒子径は500Åから4000Åが現実的であり、更に好ましくは、700Åから3000Åである。平均粒子径の測定法は、例えば濁度法による方法が便利である。

【0014】多層構造重合体のゴム成分として使用されるアクリル酸アルキルエステルの例としてはアクリル酸ブチル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル等が上げられる。中でもアクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルがコスト品質面から実用的である。又、共役ジエン系モノマーの例としては1,3-ブタジエン、イソプレン、ネオプレン、クロロプレン等があり、中でも1,3-ブタジエンが現実的である。その他、軟質成分としてはシリコン系モノマーの併用等で、よりT<sub>g</sub>の低いものを併用する事は随意である。また共重合可能なビニルモノマーとしてはメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸アルキルエステル、又、スチレン、及びその置換体からなる芳香族ビニルモノマー、又、アクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物が上げられる。又、随時使用されるグラフト化剤、架橋剤の例としては前者は分子内に反応性の違う不飽和結合を有するものでありアリメタメクリレート等があり、後者の例としては反応性の同じ不飽和基を複数個含有するもの、例えばジビニルベンゼン等がある。又、多層構造重合体を構成する硬質外層成分としてのメタクリル酸アルキルエステル、アクリル酸アルキルエステルの例としては前述の軟質ゴム状成分を構成する単量体の例として例示したものが使用可能である。又、共重合可能なモノマーとしては、各種のビニルモノマーの使用が可能であり、特に限定するものではない。又、共重合可能なものであれば任意に使用が可能であり、例えば、ポリビニルアセタールとの親和性の向上を図ることを目的に比較的特殊なモノマーを使用することも可能である。例えば、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル及びジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル及びジアルキルエステルなどの不飽和ジカルボン酸化合物の使用も任意に可能である。これら多層構造重合体の使用量は(可塑化)ポリアセタールと合せた全体量を100重量部とした場合、8~45重量部が好ましく、8重量部未満では十分な強度が得られず、45重量部を越えると得られる組成物の透明性が低下する。

【0015】これら多層構造重合体の製造法は特に限定するものではなく任意の重合法が使用可能であるが、特に好ましくは乳化重合法である。

【0016】本発明の合わせガラス用樹脂組成物には接

着力調整剤として、(可塑化) ポリビニルアセタール樹脂膜に、Mg 塩、およびまたは K 塩を 10 ~ 5000 ppm 含有するように添加されることが好ましい。このような接着力調整剤としては、特に限定されず、例えば、有機酸マグネシウム塩、有機酸カリウム塩等の有機酸金属塩等が挙げられ、酢酸マグネシウム、プロピオン酸マグネシウム、2-エチルブタン酸マグネシウム、2-エチルヘキサン酸マグネシウム等のカルボン酸マグネシウム塩が好ましく、炭素数が 1 ~ 28 のカルボン酸マグネシウム塩がより好ましい。また、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。

【0017】この接着力調整剤には、さらに、他の接着力調整剤として変成シリコンオイルを併用することもできる。当該変性シリコンオイルとしては、例えば、エーテル変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、エステル変性シリコンオイル、アミン変性シリコンオイル等が挙げられ、これらは一般にポリシロキサンに、変性すべき化合物を反応せしめて得られる粘稠な液体である。この変性シリコンオイルの添加量は、0.005 ~ 0.5 重量部が好ましく、0.02 ~ 0.2 重量部がより好ましい。

【0018】本発明の合わせガラス用樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、必要に応じて、上記成分のほかに、抗酸化剤、紫外線吸収剤等の耐候性安定剤を含む安定剤、可塑剤、滑剤、難燃剤離型剤、帯電防止剤、抗菌抗カビ剤などを配合しうる。具体的には、トリフェニルホスファイト、ジブチル錫マレエートなどの安定剤；パラフィン系オイル、ポリブテン系オイル、軽油、スピンドル油、マシン油、アamani油、ゴマ油、ヒマシ油、ツバキ油、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジベート、トリクレジルホスフェートなどの可塑剤；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、モンタン酸系ワックスなどの滑剤；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、デカプロモビフェニル、デカプロモビフェニルエーテル、三酸化アンチモンなどの難燃剤などがあげられる。

【0019】本発明の合わせガラス用樹脂組成物を用いた合わせガラスは、例えば以下のようにしてつくることが出来る。本発明の樹脂組成物に含まれる成分を加熱条件下で熔融混練し、プレス、押し出し等の方法により、フィルムを作成する。得られたフィルムを 2 枚の板ガラスに挟み、常温にてゴムロール間を通過させることにより圧着させる。この後に 70 ~ 80℃ に加熱した状態で再度ゴムロールにより、圧着を行う。このようにして得られた予備接着品を、空気式オートクレーブ等を用い 130 ~ 150℃、圧力 10 ~ 20 kg/cm<sup>2</sup> の条件で 10 ~ 20 分処理する事により本接着を行うことで製造する。上記ガラスの種類としては、特に限定されず、例えば、フロート板ガラス、磨き板ガラス、型板ガラス等

の各種無機ガラス又は有機ガラスが挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。また、ガラスの厚みは、特に限定されず、用途によって適宜選択されればよいが、実用的には 2.0 ~ 4.0 mm が好ましい。

【0020】次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0021】

#### 【実施例】実施例 1

次ぎの様にして多層構造重合体を調製した。温度計、攪拌機、還流冷却器、窒素流入口装置、単量体と乳化剤の添加装置を有するガラス反応器に、蒸留水 200 部、ステアリン酸カリウム 0.5 部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム 0.2 部、エチレンジアミンテトラアセティックアシッド・2Na 塩 0.01 部、硫酸第一鉄・7 水塩 0.005 部を仕込み、窒素気流中で攪拌しながら 60℃ に昇温した。つぎにアクリル酸ブチル 68.8 部、スチレン 11.2 部、アリルメタクリレート 0.8 部およびクメンハイドロパーオキシド 0.1 部からなる単量体混合物を、4 時間を要して滴下した。また、単量体混合物の添加とともに、2 部のステアリン酸カリウムを 5 重量% 水溶液にしたものを 4 時間にわたり連続的に追加した。単量体混合物添加終了後 1.5 時間攪拌を続けた後、グラフト単量体成分として、MMA 13 部および BA 7 部、ならびにクメンハイドロパーオキシド 0.01 部を 1 時間にわたって連続的に添加した。添加終了後クメンハイドロパーオキシド 0.01 部を添加し、さらに 2 時間攪拌を続けて重合を完結させた。転化率は 99.8% であった。得られたグラフト共重合体ラテックスは塩化カルシウム水溶液で塩析凝固し、熱処理したのち脱水乾燥することにより、白色粉末樹脂を得た。濁度法による平均粒子径の測定結果は 1800 Å であった。ポリビニルアセタール樹脂として、ブチラル化度 68 モル%、ビニルアセテート成分 1 モル%、重合度 2000 の PVB を用い、この PVB 100 重量部に対し、上記多層構造体の 15 重量部、トリエチレングリコールジ 2-エチルヘキサノエート 35 重量部を添加し、さらに、酢酸マグネシウム 500 ppm を添加して、熔融混練した後、プレス成形機を用いて 150℃ で 30 分間プレス成形し、平均膜厚 0.40 mm の合わせガラス用中間膜を得た。得られた中間膜を両側から透明な 2.5 mm 厚のフロートガラスで挟み、これをゴムバッグ内に入れて 3.0 kPa の真空度で 20 分間脱気した後、脱気したままの状態で 90℃ のオーブンに移し、30 分間保持した。このようにして予備接着された合わせガラスを、エア式オートクレーブ内で温度 140℃、圧力 1.5 MPa の条件で 20 分間熱プレスし、合わせガラスを得た。

#### 【0022】実施例 2

実施例 1 においてトリエチレングリコールジ 2-エチルヘキサノエート 35 重量部を添加ししない事を除いて、実施例 1 と同様に実施した。

【0023】実施例 3

実施例 1 の多層構造重合体の調製で軟質層の重合においてアクリル酸ブチル (BA) 68.8 重量部、スチレン (St) 11.2 重量部ところを BA 76 重量部に、又、硬質層の重合の MMA 13 重量部および BA 重量 7 部の代わりに、MMA 13 重量部、St 11 重量部に変更する以外は同様にして多層構造重合体を得た。粒子径は 1750 Å であった。

【0024】比較例 1

ポリビニルアセタール樹脂として、ブチラール化度 68 モル%、ビニルアセテート成分 1 モル%、重合度 2000 の PVB を用い、この PVB 100 重量部に対し、トリエチレングリコールジ 2-エチルヘキサノエート 40 重量部を添加し、さらに、酢酸マグネシウム 500 ppm を添加して、熔融混練した後、プレス成形機を用いて 150℃ で 30 分間プレス成形し、平均膜厚 0.40 mm

m の合わせガラス用中間膜を得た。これ以外は実施例 1 と同様にして合わせガラスを得た。

【0025】(評価方法) 実施例および比較例で得られた 300 mm × 300 mm の合わせガラスを直径 250 mm の円筒状の筒に乗せて、質量 1000 g の鋼球を鉛直上方 5 m より落下させ、破壊状態を観察した。比較例 1 をブランクとし、破壊状況、ガラス剥離性を観察した。実施例 1 ~ 3 は比較例 1 に比べ、破壊しにくく、ガラス剥離も少なかった。

【0026】以上のことより、ゴム成分を内層とする多層構造体および可塑化ポリビニルアセタールからなる樹脂組成物は合わせガラス用中間膜用材料として有効であることが明らかである。

【0027】

【発明の効果】 本発明で得られる樹脂組成物は、ガラスとの接着性および良好な破断強度、伸びを有しており、これを用いた合わせガラスは良好な耐貫通性を示すことから、合わせガラス用樹脂組成物として好ましい材料である。